



تحضير وتشخيص طيفي لمعقدات أيونات بعض العناصر الانتقالية للسلسلة 3d مع قاعدة مانخ مشتقة من الايساتين

عارف اسماعيل جبار

وزارة التربية - مديرية تربية الأنبار

الخلاصة:

يتضمن البحث تحضير ودراسة طيفية لمعقدات بعض عناصر السلسلة الانتقالية الأولى للمغنيز - الكوبلت - النيكل - النحاس والزنك ثنائية التكافؤ مع قاعدة مانخ ثنائية السن مانحة من نوع اوكسجين - نتروجين . تم تحضير قاعدة مانخ من خلال تكاثف الايساتين (اندول -2, 3 - دايون) مع 4- ميثيل - انيلين ويتبعه تكاثف المركب (قاعدة شف) مع ميثا - انزيدين بوجود الفورمالدهايد كمادة مكثفة . شخصت قاعدة مانخ الجديدة ومعقداتها الفلزية بواسطة التحليل الدقيق للعناصر (كربون, هيدروجين, نتروجين) - طيف الأمتصاص الذري اللهبى - طيف الأشعة تحت الحمراء - الأطياف الألكترونية - طيف الكتلة - طيف بروتون وكاربون (13) النووي المغناطيسي - كما استخدمت قياسات الحسية المغناطيسية بطريقة فرادي والتوصيل المولاري لمحاليل المعقدات في مذيب ثنائي ميثل فورمأميد لأثبات التركيب الهندسي رباعي السطوح وبالصيغة الجزيئية $[MLCl_2]nH_2O$ n=1,2 لمعقدات المنغنيز والكوبلت والنيكل والنحاس - فيما كانت الصيغة $[ZnLCl_2]$ هي المقترحة مع نتائج التحاليل الطيفية والكمية.

معلومات البحث:

تاريخ التسليم: 2016/08/03
تاريخ القبول: 2016/12/13
تاريخ النشر: 2017 / 10 / 28
DOI: 10.37652/juaps.2016.132433

الكلمات المفتاحية:

الايساتين - قواعد مانخ و دراسات طيفية للمركبات التناسقية مع الايساتين.

المقدمة:

تضمنت دراستنا الجديدة تحضير معقدات جديدة لأيونات الكوبلت، النحاس، المنغنيز، النيكل والخاصين ثنائية التكافؤ مع قاعدة لويس ثنائية السن وشخصت المعقدات المحضرة بواسطة الأطياف الألكترونية اطياف الاشعة فوق البنفسجية المرئية، طيف الاشعة تحت الحمراء ، طيف الكتلة واطياف الرنين النووي المغناطيسي 1H NMR و ^{13}C وتقنية تحليل العناصر C.H.N فضلا عن قياسات الحسية المغناطيسية وقياسات التوصيل المولاري لمحاليلها في مذيب DMF. بينت نتائج التشخيص الطيفي والتحليل المذكورة اعلاه ان للمعقدات المحضرة لها الصيغة الجزيئية العامة $n H_2O$. n $[MLCl_2]$ تمثل 1-2 عدد الجزيئات المتبلورة في جميع المعقدات عدا الزنك وتم اقتراح الشكل الهندسي رباعي السطوح (Tetrahedral) .

أخذت المعقدات حيزا كبيرا واهتماما واسعا في مجال الكيمياء التناسقية ومجالات تطبيقية اخرى مثل الطب، الزراعة ومجال تصنيع الأدوية والعقاقير [1-3] وبينت دراسات الباحثين ان لقواعد مانخ اهمية بالغة في مجال الطب [4] . تم عزل مشتق الايساتين من قبل الباحث Glover في عام 1988 [5] وجماعته مبيينين دور المشتق في تنشيط الجهاز العصبي المركزي [6,7] كما ان له فعالية بايولوجية مضادة للبكتريا الموجبة الغرام والبكتريا السالبة الغرام [8] ويعتبر ذات تأثير مضاد للجراثيم [9-11] وله فعالية في مكافحة فايروسات نقص المناعة البشرية [12-14] واثبتت دراسة تحضير معقدات عناصر السلسلتين 3d 5d مع قواعد مانخ للايساتين تثبيط البكتريا والفطريات المسببة لبعض الأمراض الفطرية والجلدية [15].

الجزء العملي:

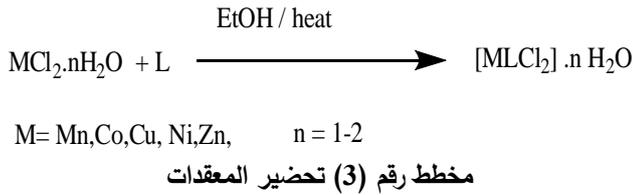
تحضير المشتق [A]:

يذاب (1,47 غم، 1 ملي مول) من الايساتين في دورق دائري بالإيثانول المطلق ويضاف اليه تدريجيا (1,07غم، 1 ملي مول) من

* Corresponding author at: Ministry of Education - Anbar Education Directorate.
E-mail address: araf1971@yahoo.com

تحضير معقدات المنغنيز - الكوبلت، النيكل، النحاس والزنك الثنائية مع قاعدة مانخ [L]:

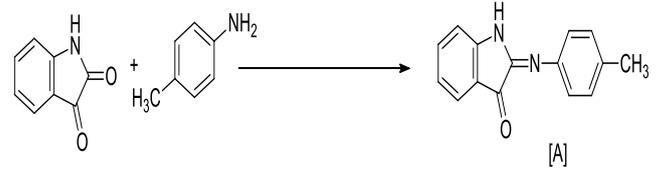
في دورق دائري سعته (100مل) تم اذابة (0,371غم، 1 ملي مول) من الليكاند (A) في (10مل) من الايثانول الساخن ويضاف اليه (1ملي مول) من كلوريدات النحاس (II) - الزنك (II) - المنغنيز (II) - الكوبلت (II) والنيكل (II) المذابة في اقل كمية من الميثانول ويتم تحريك مزيج التفاعل في حمام مائي لمدة تتراوح بين (30 - 60) دقيقة عند التبريد في درجة حرارة الغرفة نحصل على رواسب ملونة من المعقدات الصلبة التي تغسل بالايثانول وتجفف ويتم اجراء التحاليل الاخرى لتشخيص المعقدات . وفي حالة معقدات النيكل والزنك يتم ضبط الالاس الهيدروجيني (PH) بإضافة قطرات من الامونيا المخففة بتركيز (15% v/v) فيما وجد ان معقدي الكوبلت (II) والمنغنيز (II) تحتاج وقت (4) ساعات ودالة حامضية (pH~7) لغرض ترسيب المعقدات من محاليلها. مخطط رقم (3) .



النتائج والمناقشة:

ان قيم نتائج التحليل الدقيق للعناصر (كربون، هيدروجين، نيتروجين) للمشتق (A) والليكاند (L) المذكورة في الفقرتين (2-3)، (2-3) تتفق مع صيغتها الجزيئية والتركيبية 236.9 غم/مول للمشتق (A) و371 غم/مول لليكاند (L) ويبين الجدول رقم(1) بعض الخواص الفيزيائية ونتائج نسبة الفلز في معقداته الصلبة والتي هي قريبة جدا من القيم المتوقعة مع الصيغة التركيبية والجزيئية المقترحة . كما ان جميع المعقدات غير ذائبة في المذيبات العضوية والشائعة مثل الميثانول والايثانول والكلوروفورم- ولكنها تذوب بشكل جيد في مذيب ثنائي مثل سلفوكسيد، ثنائي مثيل فورماميد والامستونتريل وتبين قياسات التوصيل المولاري (جدول رقم3) ان جميع المعقدات غير الكتروليتية لعدم وجود ايون كلوريد في تاصر ايوني مع الكرة التناسقية ويدعم الصيغة المقترحة لكون الكرة التناسقية متعادلة بوجود ايوني كلوريد وكانت قيم التوصيل المولاري بوحدات اوم⁻¹.سم²مول⁻¹ في تحاليل DMS هي في المدى (3,14-33,61) اوم⁻¹.سم²مول⁻¹ [16].

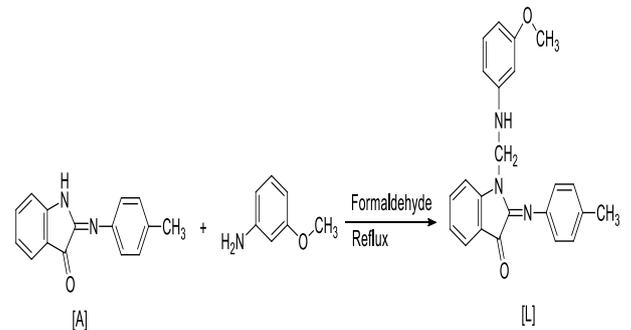
(P-toluidine) في (50مل) من الايثانول المطلق ويسخن المزيج في حمام مائي لمدة ساعتين بعدها يبرد المزيج وتكوين راسب اصفر من المشتق [A] الذي يغسل عدة مرات بالايثانول البارد والايثر ومن ثم يجفف في المجفف بدرجة 70-80 م° وتعاد بلورته من الايثانول الساخن - نسبة المنتج 80% - درجة الانصهار 135-137 م° . نسبة تحليل العناصر [كربون 75,66 (76,25) - الهيدروجين 5,12 (5,0) والنيتروجين 11,68 (10,90) نظري (العملي)] الوزن الجزيئي 236,90 غم / مول] كما موضح في المخطط رقم (1).



مخطط رقم (1) تحضير المشتق [A]

تحضير قاعدة مانخ [L]:

يذاب (2,36غم 0,01 ملي مول) من المشتق [A] في (15مل) من الايثانول الساخن في حمام مائي وبعد التحريك يضاف (5 مل) من الفورمالدهايد (HCHO) كمادة مكثفة بتركيز (35% v/v) وبعد فترة وجيزة مع التحريك يضاف (1,23 غم، 0,01 ملي مول) من 3-ميثوكسي انيلين ويصعد المزيج عكسيا مع التحريك في حمام مائي لمدة (5) ساعات وبعدها يتم تبريد المزيج في حمام ثلجي (ice-water) لعزل الليكاند الصلب الذي يرشح ويغسل عدة مرات بالايثانول البارد والايثر وتعاد بلورته من الايثانول الساخن. تحاليل الدقيقة للعناصر [كربون 73,66 (74,37)، هيدروجين 5,22 (5,70) والنيتروجين 10,99 (11,30) - النظري (العملي)] كما موضح في المخطط رقم (2).



مخطط رقم (2) تحضير قاعدة مانخ [L]

المحضرة في الليزر السيزيوم CsI وجد تغير ملحوظ في شدة وموقع امتصاصات C=O, C=N و CH₂-N-C في المدى (1655-1680), (1627-1631), (1175-1250) سم⁻¹ واتي تثبت تناسق الايون الفلزي مع قاعدة مانخ من خلال ذرتي نتروجين الايزوميثان - C=N, الكربونيل C=O ويدعم ذلك ظهور حزمة ضعيفة ومتوسطة الشدة، اوامر (M-N) و (M-O) في المدى (405-480) و(505-533) سم⁻¹.

جدول رقم (2) طيف الأشعة تحت الحمراء v cm⁻¹

العرب	L	[MnCl ₂].H ₂ O	[CoLCl ₂].2H ₂ O	[NiLCl ₂].H ₂ O	[CuLCl ₂].H ₂ O	[ZnLCl ₂]
C=Ov	1700(s)	1680	1677	1660	1655(s)	1675(s)
v C=N	1630(s)	1629(s)	1631(s)	1630(s)	1628(s)	1627(s)
v N-CH ₂ -N	1180-1200(s)	1250(w)	1195(m)	1210	1222(s)	1175,1222(m)
v M-N	-----	480	410	430	433(w)	405
v M-O	-----	510(w)	500(w)	520(w)	533(m)	505(w)
اخرى	3050(w),2962(m)	2970,3070,3200	3050,2970	3080,2966,3300	2960,3400(br),305	

br= broad ,m= medium ,S= strong

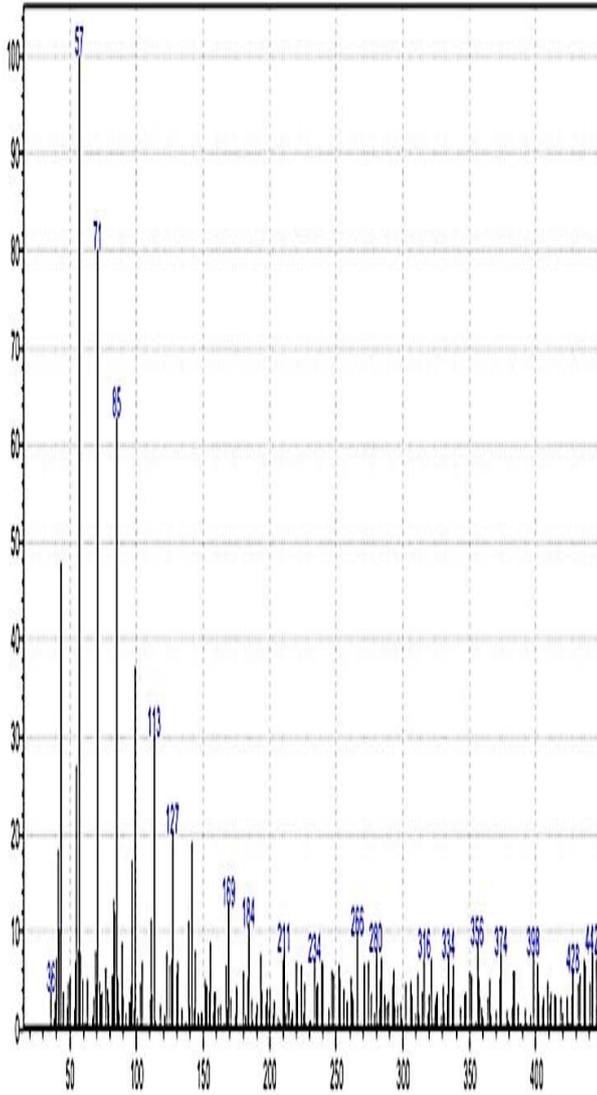
جدول رقم (1) الخواص الفيزيائية وتحاليل الامتصاص الذري اللهبى لليكاند والمعقدات الفلزية

العرب	الوزن الجزيئي غم/مول	اللون	الناتج %	درجة الانصهار °م	%M a نظري (العربي)
L	371.14	اصفر	90	182-184	-----
[MnLCl ₂].H ₂ O	513.12	وردي	65	265-267	(9.40) 10.17
[CoLCl ₂].2H ₂ O	533.00	اخضر غامق	70	298-300	(9.88) 10.69
[NiLCl ₂].H ₂ O	516.11	احمر	85	290	(10.72) 11.24
[CuLCl ₂].H ₂ O	521.50	اخضر	90	250	(11.94) 12.17
[ZnLCl ₂]	500.22	كريمي	70	242-244	(11.70) 12.00

a = flame atomic absorption

اطياف الأشعة تحت الحمراء

تم تسجيل الأطياف الاهتزازية لاهم المجاميع الوظيفية لليكاند (L) ومعقداته الصلبة في جدول رقم (2) بوحدات سم⁻¹. اظهر الليكاند الحر (L) امتصاصات عالية الشدة عند (1700-1630) و (1180-1200) والتي تعود الى مجاميع الكربونيل C=O, الأيزوميثان - C=N حلقة الأندول، CH₂-N-C التي تؤكد حصول التناكف كما في مخطط رقم (2). وهناك امتصاصات اخرى عند 2462 متوسطة الشدة، 3050 سم⁻¹ ضعيفة والتي تبين انحناء C-H الأليفاتية والأروماتية [8, 6]. وبعد مقارنة طيف الليكاند مع الأطياف الاهتزازية المسجلة للمعقدات



شكل رقم (1) طيف الكتلة لليكاند المحضر

طيف الرنين النووي المغناطيسي:

سجلت اطياف ^1H NMR بالمدى (0-14 ppm) في شكل رقم (2,3)

و ^{13}C NMR بالمدى (0-200 ppm) بمذيب DMSO-d_6

وكانت النتائج كالاتي:

أ- لوحظ ظهور حزمة ضعيفة الشدة في المجال العالي عند

1.4-2.0 ppm واخرى عند 3.3 - 3.6 ppm تعود الى البرم

النووي لبروتونات -CH_3 و -CH_2 الالفاتية .

ب- ظهور قمم امتصاص البرم بروتون الحلقة الاروماتية الملتحمة

مع الاندول عند ppm (7.2 - 7.7) اما الحزمة الاحادية

عند 8.4 ppm فتعود الى البرم النووي للحجب لبروتون -

NH الذي يقع في مجال سحب الالكترونات من حلقة

الاندول وحلقة البنزين شكل رقم (3) [23] .

طيف الاشعة فوق البنفسجية - المرئية:

سجلت الاطياف الالكترونية لمحاليل المعقدات والليكاند الحر في مذيب الايثانول المطلق وثنائي مثيل سلفوكسيد وبالمدى -200 nm (1000) لوحظ قمم امتصاص عالية الشدة لمحلل الليكاند (L) في مذيب الايثانول عند 220 و350 نانوميتر والتي تعود الى الانتقالات من نوع $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ لمجاميع الحاملة للون $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}=\text{C}^{18-17}$ بينما المحاليل الملونة للمعقدات الكوبلت والنيكل والنحاس اظهرت حزم امتصاص ضعيفة الشدة في المناطق الموجبة -450 (490-680)-(590-780)-(730) نانوميتر والتي تعود الى الانتقالات الالكترونية مشحونة برميا بالنسبة للكوبلت $^4\text{T}_1, ^4\text{T}_2\text{g} \rightarrow ^4\text{A}_2\text{g}$ والنيكل $^4\text{T}_1 \rightarrow ^4\text{T}_2, ^3\text{T}_1 \rightarrow ^3\text{T}_2, ^3\text{T}_1 \rightarrow ^3\text{A}_2$ وانحاس $^2\text{T}_2 \rightarrow \text{E}^2$ والتي تتفق قيمها مع الانتقالات الالكترونية لمعقداتها رباعية السطوح مع ازاحة ضئيلة زرقاء بسبب حجب قمم بعض (d-d) لايونات Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} بسبب حزم نقل الشحنة لليكاند [19-18]. اما معقدات المنغنيز Zn(II) , Mn(II) فتظهر فقط حزم عالية الشدة في نهاية Uv مما يدل على وجود حزم نقل الشحنة Zn^{+2} Mn^{+2} , $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}^-$ عند 370 و 366 نانوميتر كما موضح في الجدول رقم (3) [20].

جدول رقم (3) الحسية المغناطيسية والتوليفية المولارية والانتقالات الالكترونية

المركب	λ_{max}	Λ_m	μ_{eff} (BM)
L	350, 220	10	-----
$[\text{MnLCl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	267, 364	29.5	5.90
$[\text{CoLCl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	730, 450, 310	20	4.66
$[\text{NiLCl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	780, 590, 330	33.61	3.21
$[\text{CuLCl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	680, 490, 300	19.3	1.75
$[\text{ZnLCl}_2]$	366, 220	20.11	0

التوصيلية المولارية مقاسة بتركيز 10^{-3} مولاري والمعقدات مذابة في a=DMF

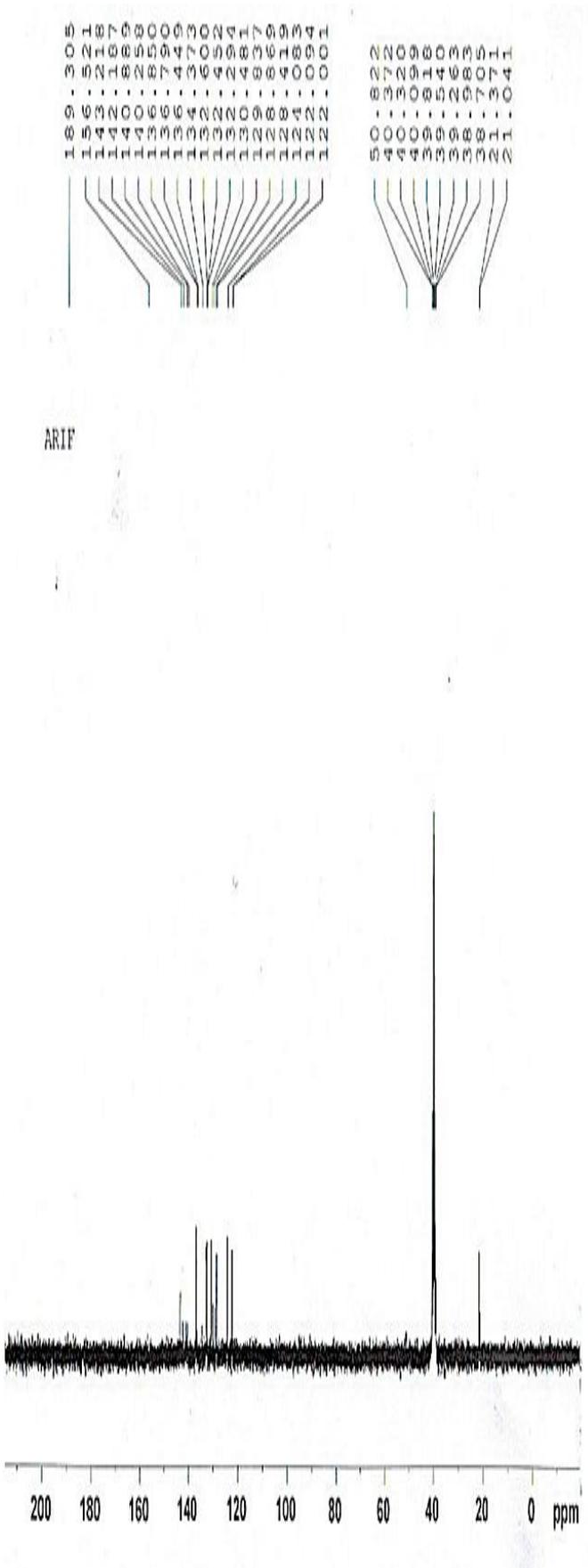
الحسية المغناطيسية:

لقد اظهرت معقدات المنغنيز والكوبلت والنيكل والنحاس صفات بارا مغناطيسية لوجود الكترونات منفردة في غلاف d (d^5-d^9) اما معقد الخارصين اظهر صفة دايا مغناطيسية وهذا يتفق مع الادبيات [21] والجدول رقم (3) يبين نتائج القياسات المغناطيسية.

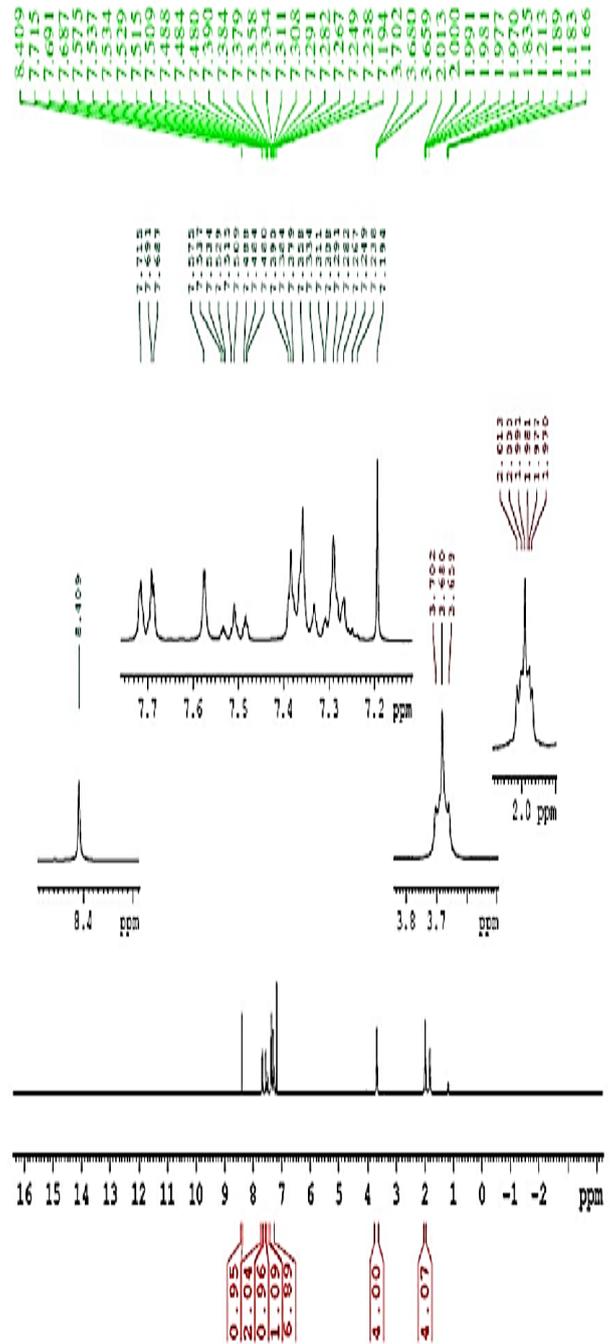
3- 5 طيف الكتلة:

يظهر الشكل رقم (1) قمة عالية الشدة تشير الى الايون الجزيئي M^{+194} يشير الى Fragment المستقر لفقدان حلقة الايساتين M- Isatin فيما يكون القمة ضعيفة الشدة عند $m/e=374$ والذي يتفق مع الصيغة الجزيئية لليكاند المحضر لوجود تأثير [22] $\text{C}^{13}, \text{C}^{14}, \text{N}^{14}$.

ت- ان شكل رقم (4) فيظهر البرم النووي لموقع ذرات الكربون الالفاتية عند 40 ppm والاروماتية عند 143 ppm [23] فيما يظهر $\delta_{C=O}$ و δ_{C-N} عند 189 و 156 ppm بسبب السحب للكثافة الالكترونية لذرات النتروجين والاكسجين . ان توافق مواقع البرم النووي لبروتونات المركب (L) مع البرم النووي لكربون C^{13} يدل صحة الصيغة التركيبية المقترحة.



شكل رقم (3) طيف الرنين النووي المغناطيسي C^{13} NMR في مذيب DMSO-d6



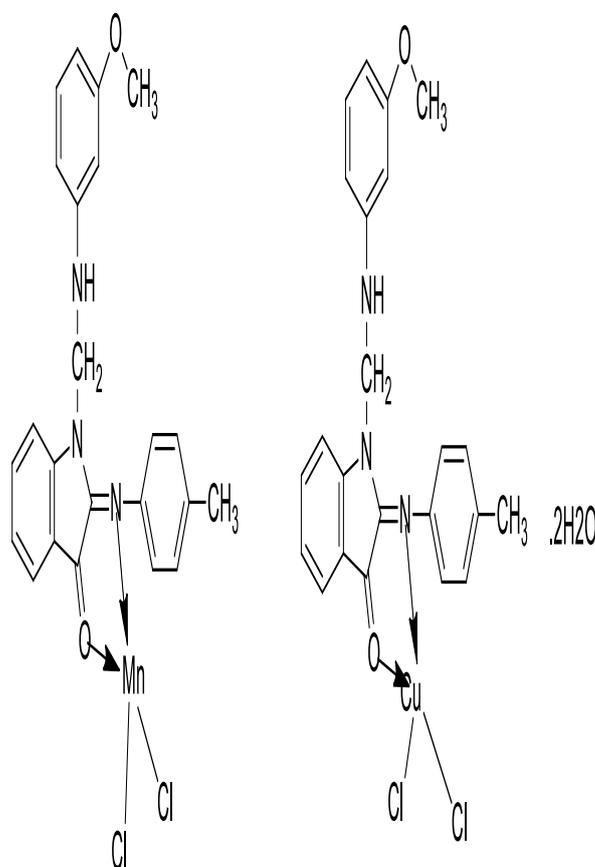
شكل رقم (2) طيف الرنين النووي المغناطيسي 1H NMR للمركب المحضر في مذيب DMSO-d6

المصادر:

- 1- Zuhoor F.D and Al-Shamaa M.,Al- Taqani (2006) vol.19,No.1,pp.(23-32)
- 2- Mostava M.M.,Shallaby A.M. and El- Asmy (1981) . A.A.J. Inorg.Nucl.Chem ,43,p. (292)
- 3- Kowol C.R., Berger R.,EichM.Ainger R., Roller A.,Jakupec M.A.Schmidt P.P., Arion V.B.and Keppler B.K., 2007 .J. Med Chem .,50(6) : pp.(1254-1265)
- 4- Wilson and Givold (1982)"Text book of organic Medical and pharmacology Chemistry" ،8th ed 107
- 5- Glover V.Halket J.M Watking P.JCloneA Goodwin B.L. Sandler M .Neurochem (1988).51: (656-660).
- 6- Bhattacharya S.K .Glover Vivette. McIntyre I. Oxenkrug G. Sandler M (1982).Neurosci let.92: (218-221).
- 7- Bhattacharya Salil K .Mitra Shankar K. Acharya Satya B.(1991) J.Psychopharmacol .5:(202-206).
- 8- Gil-Tumers M.S. Hay M .E. Fenical (1989). W.Science 246: (116-118).
- 9- Pandeya S.N. Sriram D.Acta pharm(1998) . Turc 40 :(33-38).
- 10- Sarangapani M .Reddy V.M (1994). Indian J . pharm . Sci . 56: (174-177).
- 11- Varma R.S.Nobles W.L(1975). J. pharm. Sci. 64: (881-882).
- 12- Pandeya S.N. Yogeewari p. Sriram D. De Clercq (1999). E. pan-necouque C. Witvrouw M. Chemothrapy: 45 :(192-196).
- 13- Pandeya S.N. Sriram D . Nath G.(2000) De Clercq E. Eur.J. Med. Chem: 35 (249-255).
- 14- Pandeya S.N. Sriram D . Nath G.(2000).De Clercq E. Arzneimittel-Forschum .Drug Res 50: (55-59).

الأستنتاجات:

حضر الليكاند [L] بخطوتين تضمنت تحضير المشتق (A) في الخطوة الأولى من تكاثف 4- ميثل انيلين مع الايساتين واتبع ذلك تكاثف المشتق مع ميتا انزدين بوجود الفورمالدهايد كمادة مكثفة. اثبتت قياسات طيف الكتلة واطياف الرنين النووي المغناطيسي NMR وتحاليل الدقيق للعناصر (CHN) صحة الصيغة التركيبية للمشتق والليكاند [L] دلت نتائج التحاليل الطيفية, قياسات الحسية المغناطيسية والتوصيل المولاري اثبات الشكل الهندسي رباعي السطوح ذو الصيغة $[MLCl_2] \cdot n H_2O$ للمعقدات الصلبة مع سلوك قاعدة مانخ كليكاند ثنائي السن واهب من نوع (NO) وطبقا للتحاليل المستحصلة يوضح مخطط رقم (4) التراكيب الهندسية المقترحة.



مخطط رقم (4) التراكيب الهندسية المقترحة

- complexes with isatin monohydrazone Schiff base Ligand and heterocyclic nitrogen base, *spectrochimica Acta part A: molecular and Biomolecular spectroscopy*, 135:(710-719).
- 21- D.Sathya, J. Senthil Kumaran, S. Priya, N. Jayachandraman S.Mahalakshmi and Amali Roseline Emelda (2011) .*Chem Tech Research* vol 3, No.1:pp(248-252).
- 22- Surendra N.Pandeyaa ,Dharamarajan Srirama , Gopal Nathb ,and Erikde clerqc ,(2000) .*synthesis,Antifungal and Anti-HIV Evaluation of Schiff dnd mannich Bases of Isatin and its Dervatives with Triazole* ,*Arzneim-Forch Drug Res* 50 (I): (55-59).
- 23- Maria Rospenk, Aleksander Koll and Lucjan Sobczyk, (1995). Deuterium Isotope Effect on C13 NMR spectra of Mannich Bases ,*Jornal of molecular Liquids* 67:(63-69).
- 15- K.Seshaiah,M.Saravanam,A.Ramesh (2001).*Synthesis and antibacterial screening of hydrgens ,Schiff and Mannish bases of isatin derivatives* .*J.med.chem*36 :(615-625)
- 16- A.G.Wenzel and P.Lalond,(2003),*Syn,let.*,12:pp(1919-1922).
- 17- B. Rousseau, A. Lenstra, B. Sloodmaekers and H. Desseyn (2001) ,*J. Mol Structure* 562: pp.(34-37) .
- 18- S.M.Joseph, Ph.D. Thesis, (2005). Stockholm University.
- 19- Maria Rospenska ,Lucjon Sobczyk.* ,Arno Raboldb ,Georg Zundelb (1999) *Low temperature studies on ultraviolet and infrared spectra of ortho Mannich bases,spectrochimica Acta part A*55:(855-860).
- 20- Jai Devi*,Nisha Batra (2015). *synthesis,characterization and antimicrobial activities of mixed Ligand transition metal*

Synthesis and Spectroscopic Identification Some Transitional Element Ions Complexes for 3d Series Derived new Mannich Base of Isatin.

Araf Ismael Jabbar

E.mail: araf1971@yahoo.com

Abstract:

The present work includes preparation and spectral study of some transition metal complexes of Mn,Co,Ni,Cu(II)and Zn(II)with new Mannich base Z-1-(3-methoxy phenyl amines)methyl-3-(p-tolyl)indolin-2-one that behaved as donating bi dentate Lewis base via nitrogen and oxygen atoms .The new Mannich base (L)was prepared in tow step ,the first is condensation of indol -2,3-dion with 4-methylaniline ,and the second followed the reaction with formaldehyde and m-anisidine.All the complexes and the Ligand have identified on the basis of C.H.N.elemental analyses ,flume atomic absorption ,NMR,IR,Uv- visible ,mass spectra. Furthermore the magnetic moment by Fardy method and molar conductivity measurement in DMF solvent revealed the tetrahedral geometry of $[MLCl_2].n H_2O$ formal ,n= 1,2,for Co,Ni,Cu⁺² .